

**На правах рукописи**

**Николаев Анатолий Германович**

**ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ  
ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ**

**Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук**

**Казань – 2013**

Работа выполнена на кафедре минералогии и литологии Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета

Научный руководитель: **Лопатин Олег Николаевич**  
доктор геолого-минералогических наук, доцент

Научный консультант: **Хайбуллин Рустам Ильдусович**  
кандидат физико-математических наук, с.н.с.

Официальные оппоненты: **Коноваленко Сергей Иванович**  
кандидат геолого-минералогических наук,  
доцент, зав. кафедрой минералогии и  
геохимии Томского государственного  
университета

**Пеньков Иван Николаевич**  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор, профессор кафедры региональной  
геологии и полезных ископаемых Казанского  
федерального университета


Ведущая организация: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,  
г. Сыктывкар

Защита состоится «24» октября 2013 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.09 в Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5, КФУ, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, КФУ, отдел аттестации научно-педагогических кадров. Факс: (843)238-76-01.

Автореферат разослан «        » сентября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.081.09  А. А. Галеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Диссертация посвящена комплексному экспериментальному изучению природных алмазов, свойства которых модифицированы высокодозной имплантацией ионов гелия.

Одним из приоритетных направлений в настоящее время являются фундаментальные и прикладные работы в сфере нанотехнологий, открывающие новые перспективы в различных областях. Метод ионно-лучевой имплантации является эффективным способом модификации структуры и физических свойств кристаллов на субмикронном (нанометрическом) уровне. Алмаз – минерал, известный человечеству благодаря своим уникальным свойствам, широко используется не только в ювелирной промышленности, но и во многих других областях науки и техники. Сочетание нанотехнологии ионной имплантации и уникальных свойств алмазов определило тему диссертационной работы. Актуальность тематики диссертации определяется возможностью расширения и использования алмазного сырья за счет создания новых модификаций алмаза с прогнозируемыми и заданными физическими и технологическими свойствами.

**Цель работы** заключалась в исследовании кристаллохимических особенностей природных алмазов, имплантированных ионами гелия, а также в установлении природы и механизмов возникновения в них стойкой фантазийной окраски.

### **Задачи работы:**

- проведение имплантации ионов гелия в природные алмазы при определённых режимах;
- экспериментальное изучение свойств имплантированных природных алмазов комплексом современных спектроскопических методов;

- выявление в исходных и имплантированных алмазах основных и новообразованных центров окраски, а также определение их положения в пространстве кристаллической структуры минерала;
- изучение поверхности имплантированных алмазов и выявление степени радиационного повреждения кристаллов;
- выявление возможностей ионной имплантации в области изменения окраски природных алмазов с целью их геммологического облагораживания.

**Научная новизна.** Проведена имплантация ионов гелия в кристаллическую структуру природных алмазов в режиме “ноу-хау” (режимы – запатентованы). Экспериментально найдены параметры и условия ионной имплантации, определяющие окраску природных алмазов с заданными тонами. Проведено комплексное исследование свойств имплантированных алмазов современными физическими методами, что позволило выявить кристаллохимические особенности имплантированных алмазов и динамику трансформации в их структуре азотно-вакансионных центров. Экспериментально доказано формирование в имплантированных природных алмазах новообразованных азотно-вакансионных центров, определяющих фантазийную окраску минерала.

**Практическая значимость.** Разработаны и научно обоснованы основы инновационной нанотехнологии геммологического облагораживания природных алмазов. Получены опытные образцы алмазов с фантазийной желтой или черной окраской, имеющие высокую коммерческую стоимость. Научные результаты работы легли в основу новых учебных курсов, читаемых для студентов и бакалавров по специальности “Геология” в Институте геологии и нефтегазовых технологий КФУ.

**Личный вклад.** Диссертант принимал непосредственное участие во всех экспериментах и исследованиях, описанных в работе. Лично автором были проведены исследования структурных, оптических и колориметрических свойств имплантированных фантазийных алмазов, а также их геммологическая

экспертиза. Интерпретация и обобщение результатов исследований проведены при активном и непосредственном авторском участии. Автор внес основной вклад при написании научных статей и тезисов, отраженных в авторском списке публикаций.

### **Основные защищаемые положения:**

1. Ионно-лучевое воздействие на кристаллическую структуру природных алмазов и находящихся в них азотных комплексов приводит к образованию новых азотно-вакансионных структурных центров и углеродных нанокластеров.

2. Азотно-вакансионные центры и углеродные кластеры, образующиеся в процессе ионно-лучевой обработки, обуславливают формирование фантазийной окраски природных алмазов, интенсивность и оттенки которой определяются дозой имплантации ионов гелия.

3. Ионная имплантация является эффективным способом модификации квантово-оптических свойств природных алмазов (прежде всего, окраски), и может использоваться в качестве нанотехнологического способа при геммологической практике облагораживания алмазного минерального сырья.

**Достоверность результатов работ** определяется: проведением экспериментов и исследований на стандартизированных приборах и широким комплексом современных методов исследования; обработкой экспериментальных данных с помощью лицензионных компьютерных программ; научной экспертизой основных результатов исследования в научных журналах; апробацией результатов работы на практике, в частности, на ювелирном заводе “Алмаз” (г. Казань); а также проведением независимой геммологической экспертизы в ряде специализированных центров страны (г. Москва, г. Екатеринбург и др.).

**Апробация работы.** Основные результаты, выводы работы докладывались на различных научных форумах российского и международного уровня: Ежегодная научная конференция КФУ (Казань, 2010-2013 гг.), Международный

семинар «Минералогические перспективы» (Сыктывкар, 2011); V научная конференция «Геммология» (Томск, 2011); Минералогический семинар «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества» (Сыктывкар, 2012); IV Всероссийская научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2012); Годичное собрание РМО (Санкт-Петербург, 2012); IV Всероссийская конференция «Физико-химические основы ионной имплантации» (Новосибирск, 2012); III Всероссийская конференция «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2012); XI Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2013), International Conference on Nanoscale Magnetism (ICNM 2013), (Istanbul, Turkey, 2013).

**Публикации.** Основные результаты и выводы диссертационной работы нашли свое отражение в 27 научных публикациях, из них 7 статей в журналах, включенных в перечень ВАК. По материалам диссертационной работы получен патент РФ.

Работа выполнена на кафедре минералогии и литологии КФУ в рамках госбюджетной и хоздоговорной тематик. Работа была поддержана грантом РФФИ 13-02-97046 и, частично, выполнена в рамках Госконтракта № П 822 Министерства науки и образования РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Работа содержит 133 страницы, включая 2 таблицы, 6 фотографий, 33 рисунка. Список литературы содержит 314 наименований.

**Благодарности.** Автор благодарен научному руководителю, д.г.-м.н. Лопатину Олегу Николаевичу и научному консультанту, к.ф.-м.н. Хайбуллину Рустаму Ильдусовичу. Автор благодарит за ценные замечания д.г.-м.н., профессора Бахтина Анатолия Иосифовича.

За помощь в проведении научных исследований автор благодарит следующих сотрудников КФУ: проф. Низамутдинова Н.М., с.н.с. Хасанову

Н.М., доцента Никитина С.И., с.н.с. Низамутдинова А.С., доцента Орлинского С.Б., аспиранта Явкина Б.В., аспиранта Мумджи И.Э., аспиранта Гумарова А.И., аспиранта Вахитова И.Р., аспиранта Халитова Н.И., доцента Варфоломеева М.А. Неоценимую помощь в проведении экспериментов по ионной имплантации и электронно-микроскопических исследований оказали научные сотрудники КФТИ КазНЦ РАН: Нуждин В.И., Валеев В.Ф. и Бизяев Д.А. За помощь в проведении экспериментов по ИК-спектроскопии автор признателен н.с. Вандюкову А.Е. (ИОФХ КазНЦ РАН).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Во введение описаны: актуальность, цели и задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, а также приведены сведения об апробации результатов работы на различных конференциях и научных форумах. Здесь же сформулированы защищаемые положения диссертации, кратко охарактеризована структура работы и выражаются благодарности.

### **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ИСТОРИЯ ВОПРОСА**

В первой главе диссертации приведены сведения по истории открытия различных месторождений алмазов и описаны геологические условия их формирования. Здесь же описаны кристаллическая структура алмаза и его физические свойства, способы получения и свойства синтетических алмазов, а также области применения алмазов в различных отраслях промышленности. Особое внимание уделено описанию современных методов обогащения

алмазов для геммологических целей. При написания литературного обзора было использовано 202 отечественных и 112 иностранных источника.

## **Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Основным методом модификации оптических и других свойств алмаза была имплантация ионов гелия в режиме высоких доз (более, чем  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) имплантации. Для изучения кристаллохимических особенностей имплантированных алмазов использовались методы адсорбционной, люминесцентной, инфракрасной-колебательной спектроскопии, магнитной радиоспектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света. Дополнительно, имплантированные образцы огранённых алмазов (бриллиантов) изучались с помощью методов петрографического анализа и стандартных геммологических тестов.

Для реализации экспериментов по высокодозной ионной имплантации алмазов использовался ионно-лучевой ускоритель *ИЛУ-3*. Данная установка предназначена для получения в условиях высокого вакуума моноизотопных пучков однозарядных ионов различных химических элементов с энергией до 40 кэВ при плотности ионного тока в несколько микроампер на квадратный сантиметр.

Контроль над изменением окраски алмазов производился как визуально, так и методами адсорбционной оптической спектроскопии. Спектры поглощения записывались либо на стандартизированном спектрофотометре *МСФУ-К*, либо на экспериментальной оптико-спектроскопической установке, собранной на базе монохроматора *МДР-2*, микроскопа *МИН-8* и управляющей ЭВМ. Регистрация оптических спектров производилась в высокочувствительном режиме «счета фотонов» в интервале длин волн 400 – 800 нм, с шагом 1 нм. Все колориметрические результаты были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии (МКО-1931). Помимо алмазов,



методические разработки по адсорбционной оптической спектроскопии апробировались на хромшпинелидах, бериллах, адулярах и ряде других минералов или их синтетических аналогов.

Регистрация спектров люминесценции осуществлялась в диапазоне длин волн 390 – 770 нм, с шагом 0,5 нм, при температуре 77 К, на люминесцентной установке, собранной на базе монохроматора *McPherson*. Излучение детектировалось *ФЭУ-106* с охлаждаемым катодом, работающим в режиме «счета фотонов». В качестве источника возбуждения использовался He-Cd лазер с длиной волны излучения 325 нм и мощностью 6 мВт.

Спектры магнитного резонанса регистрировались на ЭПР-спектрометре *Elexsys-680 «BRUKER»*, работающем в радиочастотном X-диапазоне (9,5 ГГц), при различных температурах: от комнатной (300 К) до “гелиевой” (20 К) температур.

При изучении колебательных спектров различных азотных центров в структуре алмаза использовался ИК-Фурье-спектрометр *TENSOR 27*, сопряженный с ИК-микроскопом *Hyperion 3000*. Регистрация ИК-спектров велась в области  $750 - 4000 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре образца.

Дополнительно, изучение кристаллохимических особенностей имплантированных алмазов проводилось на ИК-Фурье-спектрометре *VERTEX 70* с модулем для изучения комбинационного рассеяния света *RAM II*. При этом использовались лазер для системы возбуждения: Nd:YAG; диодная накачка и воздушное охлаждение при комнатной температуре. Диапазон съемки –  $100 - 3700 \text{ см}^{-1}$ .

Исследования морфологии поверхности имплантированных алмазов проводилось методом атомно-силовой микроскопии. Использовался сканирующий зондовый микроскоп *Solver P47* фирмы НТ-МДТ (г. Зеленоград).

Стандартными методами геммологической экспертизы, дополнительно, были проведены исследования по определению глубины проявления и

однородности наведенной окраски в имплантированных образцах алмазов, степени изменения их оптических показателей и цветовых характеристик.

### **Глава 3. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ**

#### **3.1. Ионная имплантация в кристаллическую структуру алмаза.**

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов  $\text{He}^+$  проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме  $10^{-5}$  торр. Плотность ионного тока составляла  $I = 1,5 - 5,0$  мкА/см<sup>2</sup>. Доза облучения варьировалась в от  $1,0 \times 10^{16}$  до  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Было имплантировано 4 ограненных алмаза (бриллианта) и проведен 21 цикл ионной имплантации. При минимальных дозах облучения алмазы приобретали янтарно-желтый цвет, при максимальных дозах становились черными. Промежуточное количество внедренных ионов гелия приводило к возникновению желто-коричневых, коричневых и темно-коричневых оттенков. Окраска имплантированных алмазов относится к высокодекоративному фантазийному типу. При изучении в поляризованном свете микроскопа и в иммерсионных жидкостях (увеличение 60 крат.) наведенная окраска обладала высокой насыщенностью и равномерностью по всему объему образцов. Изменение окраски по всему объему образцов алмазов, описанное в диссертационной работе, запатентовано и является технологией «ноу-хау».

**3.2. Адсорбционная оптическая спектроскопия.** Имплантация ионов гелия в бесцветные алмазы приводит к существенному изменению цветовых характеристик образцов. Оптические спектры поглощения изученных образцов приведены на рис. 1. Спектр поглощения необлученного, исходного алмаза представляет собой практически прямую линию с минимальными значениями оптической плотности (рис. 1, А). В оптическом спектре имплантированного алмаза фантазийного ярко-желтого цвета (рис. 1, Б) проявляется интенсивное

поглощение в ближней ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, а также слабые полосы поглощения при 590 и 625 нм. В спектре поглощения имплантированного алмаза черного цвета (рис. 1, В) наблюдается существенное возрастание оптической плотности по всему видимому диапазону длин волн спектра.

Основными дефектами, образующимися в кристалле при радиационном повреждении, и в частности, при ионной имплантации, являются вакансии и междоузельные атомы. В спектрах ярче всего проявляются вакансии, с которыми связаны системы полос поглощения GR1 и GR2-8. В имплантированном алмазе при комнатной температуре полосы центров GR1 и GR2-8 размываются в две широкие полосы с максимумами при 300 и 600 нм. Это приводит к увеличению поглощения в ультрафиолетовой области, вследствие чего образцы алмазов приобретают желтый цвет. Полосы поглощения 590 и 625 нм связаны с взаимодействиями в системе центра GR1. Полоса поглощения 800 (рис. 1, Б) связана с H2 центром. При увеличении дозы и времени имплантации в спектре алмаза происходит увеличение оптического поглощения по всему видимому диапазону длин волн, что проявляется в потемнении алмазов (рис. 1, В).

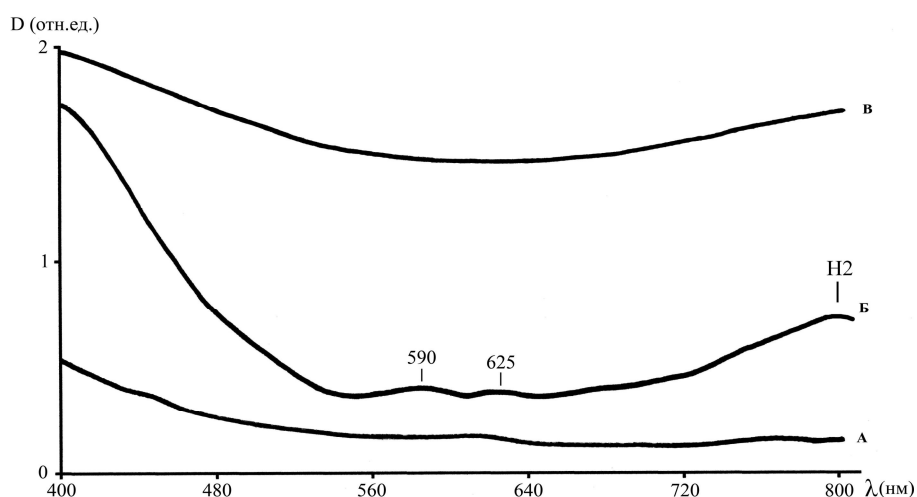


Рис. 1. Оптические спектры поглощения алмазов:

А – исходного, бесцветного; Б – фантазийного ярко-желтого цвета; В – фантазийного черного цвета.

По оптическим спектрам поглощения были вычислены колориметрические параметры и вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1931). Было установлено, что их основной цветовой тон ( $\lambda_0$ ) варьирует в пределах от 585 до 593 нм, а насыщенность основного цветового тона (P) меняется от 19 до 58 %.

Все центры окраски в имплантированных алмазах по данным оптической спектроскопии связаны с центрами GR1, GR2-8 и N2. С увеличением времени и дозы имплантации происходит усиление полос поглощения данных оптически-активных центров. Это приводит к потемнению образцов и образованию желто-коричневых, коричневых и черных окрасок алмазов.

Повторные записи в интервале более двух лет спектров поглощения имплантированных алмазов показали, что наведенная имплантацией окраска алмазов является стабильной во времени.

**3.3. Люминесцентная оптическая спектроскопия.** Для выявления процесса трансформации электронно-дырочных центров в имплантированных алмазах с ростом дозы облучения были записаны спектры люминесценции: 1 – для алмаза фантазийного ярко-желтого цвета, полученного в результате имплантации ионов гелия с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 17 минут; 2 – для алмаза фантазийного желто-коричневого цвета, имплантированного с дозой  $1,5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 26 минут; 3 – для алмаза фантазийного черного цвета, имплантированного с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 1 часа.

По спектрам фотолюминесценции ярко-желтого образца был выявлен азотный центр N3. Дополнительно была выявлена слабая линия люминесценции при длине волны 587,2 нм. Появление данной линии в спектре связано с образованием новых электронно-колебательных уровней центра N3. В спектрах желто-коричневого образца были выявлены линии фотолюминесценции, обусловленные центром N3 и дополнительно серия линий, которая принадлежит азотному центру S2, при трансформации которого в процессе захвата электрона формируется центр N2, который наблюдается и в

оптических спектрах поглощения. В спектре фотолюминесценции черного образца были выявлены линии очень слабой интенсивности. Они проявились в спектрах лишь при температуре жидкого азота, тогда как при комнатной температуре свечения зафиксировано не было. Была выявлена серия линий (427,1; 438 нм) с нуль-фононной линией 415,2 нм, которая также связана с азотным центром N3.

**3.4. Электронный парамагнитный резонанс.** Для исследований методом ЭПР были использованы образцы: бесцветного исходного алмаза; ярко-желтого алмаза, полученного в результате имплантации ионов гелия с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, а также черного алмаза, полученного в результате имплантации с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

Спектр электронного парамагнитного резонанса исходного алмаза показал, что в нем присутствует две линии с g-фактором 2,003 и 3,932. При более детальной съемке в области первой линии было выявлено две группы. Первая группа с головной линией с g-фактором 2,0032 указывает на парамагнитный комплекс P2 (рис. 2). Другая группа линий с g-фактором – 2,0025 указывает на парамагнитный P1 центр. Исходя из литературных данных, предполагается, что линия с g-фактором 3,932 в спектрах ЭПР алмаза может принадлежать парамагнитным ионам Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрическом окружении углерода. Смещение g-фактора до 3,932, связано, очевидно, с сильными ковалентными связями, характерными для алмаза.

В спектре электронного парамагнитного резонанса алмаза желтого цвета были выявлены линии с g-фактором 2,005 и 3,932. Линия с g-фактором 2,005 по литературным данным не наблюдается в ЭПР-спектрах природных и синтетических алмазов. Можно предположить, что она связана с дефектными комплексами, которые образовались в процессе имплантации ионов гелия в кристаллическую структуру минерала. Для детального изучения структурных особенностей, с которыми связана линия с g-фактором 2,005, была проведена съемка в диапазоне 336,8 - 351,8 мТл, при которой были выявлены

новообразованные линии сверхтонкого взаимодействия (СТВ) малой интенсивности. Ширина головной линии с g-фактором 2,005 у алмаза с дозой имплантации  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> составила 0,4 мТл. Для выявления природы парамагнитного комплекса, с которым связаны линии сверхтонкого взаимодействия, проводилась съемка спектров ЭПР при различных ориентациях площадки огранённого алмаза относительно магнитного поля с шагом 10°. По результатам изучения величин g-фактора и константы сверхтонкого взаимодействия было выявлено, что в ярко-желтом алмазе, имплантированном с дозой имплантации  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, присутствуют парамагнитные центры P1 и N1. Центр N1 идентичен оптически-активному центру N2, описанному в разделе адсорбционной оптической спектроскопии и появляется в процессе ионно-лучевой обработки алмазов. В спектрах ЭПР черного алмаза с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> имеется только одна линия с g-фактором 2,0056. Ширина головной линии составляет 0,25 мТл.

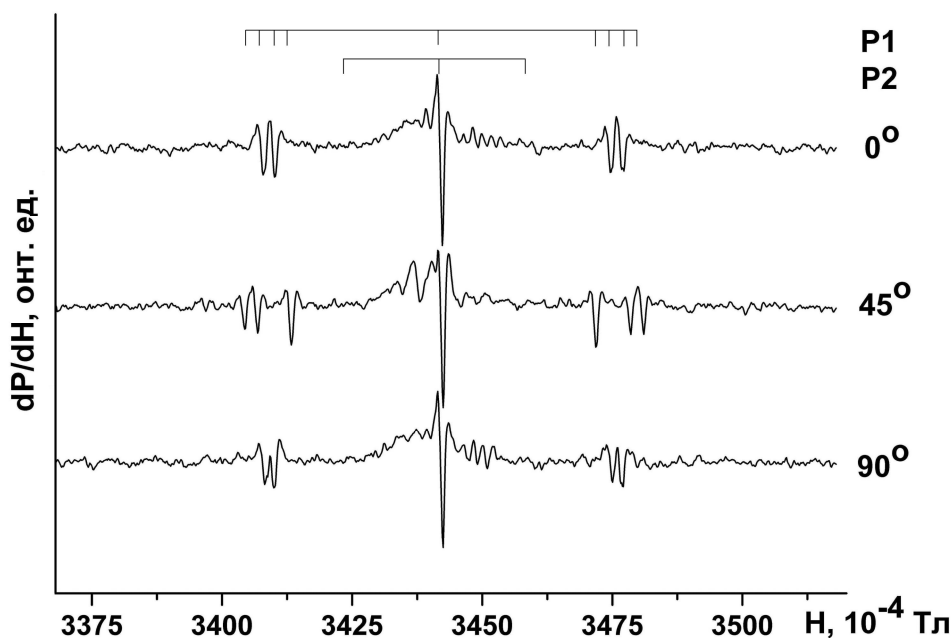


Рис. 2. Спектр электронного парамагнитного резонанса исходного алмаза, при различных значениях угла вращения магнитного поля относительно площадки огранённого камня.

Из анализа ЭПР данных следует, что в процессе ионной имплантации в алмазах происходят процессы трансформации и взаимодействия точечных центров. Интенсивность головной линии в алмазе, имплантированном с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, увеличивается в 12-13 раз по сравнению с интенсивностью линий в бесцветном исходном алмазе. При этом линии сверхтонкой структуры в ЭПР спектре исчезают с увеличением дозы имплантации, что свидетельствует о разрушении парамагнитных центров P1 и P2 в исходном алмазе, увеличении количества вакансий в имплантированных алмазах и образований за счет них новых парамагнитных комплексов дефектов.

**3.5. Инфракрасная колебательная спектроскопия.** Базовым методом для определения основных азотных центров в алмазе, является инфракрасная колебательная спектроскопия. Методами инфракрасной спектроскопии были изучены следующие алмазы: 1 – бесцветный, исходный алмаз; 2 – алмаз фантазийного желтого цвета, полученный в результате имплантации ионов гелия с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 5 минут; 3 – алмаз фантазийного черного цвета, имплантированный с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 1 часа. Исследования проводились при комнатной температуре.

В инфракрасном спектре исходного, бесцветного алмаза до имплантации были выявлены полосы колебаний, связанные с основными азотными центрами, относящимися к типу А (1056, 1219, 1289 см<sup>-1</sup>), В<sub>1</sub> (1056, 1325 см<sup>-1</sup>), В<sub>2</sub> (1373, 1434 см<sup>-1</sup>) и С (1137 см<sup>-1</sup>). В инфракрасном спектре алмаза фантазийного желтого цвета был выявлен только азотный А-центр (1075, 1216, 1268 см<sup>-1</sup>) (рис. 3). В инфракрасном спектре алмаза фантазийного черного цвета был также выявлен только азотный А-центр (1069, 1219, 1281 см<sup>-1</sup>). Таким образом, во всех вышеописанных инфракрасных колебательных спектрах имплантированных алмазов был выявлен основной азотный центр - А. Данный факт позволил сделать вывод об относительной устойчивости А-центров, по сравнению с другими центрами, при облучении ионами гелия.

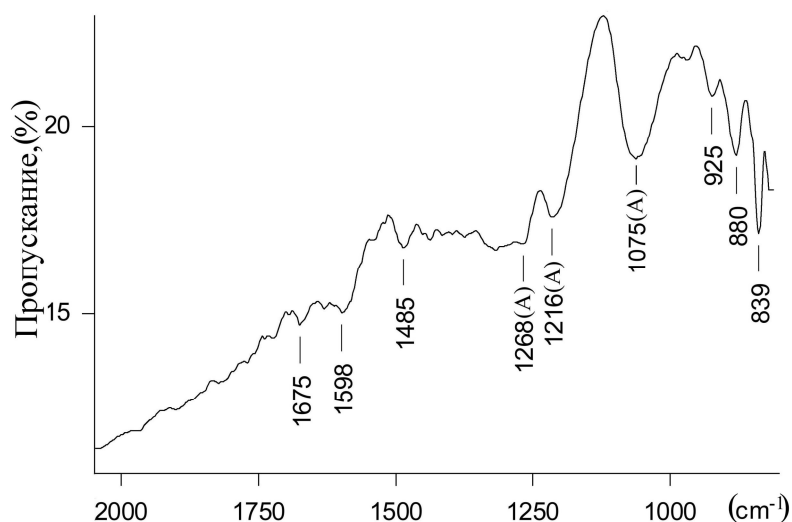


Рис. 3. Инфракрасный спектр алмаза желтого цвета, имплантированного ионами гелия с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 5 минут.

Таким образом, наблюдается определенная трансформация основных азотных центров в процессе ионной имплантации гелия в структуру алмаза. При малых дозах имплантации происходит диссоциация сложных азотных дефектов  $B_1$  и  $B_2$  с образованием дефекта А, на это указывает увеличение интенсивности полосы при длине волны  $1282 \text{ см}^{-1}$  и исчезновение полос поглощения, связанных с центрами  $B_1$  и  $B_2$ . С увеличением дозы имплантации происходит диссоциация А-дефектов, что приводит к уменьшению поглощения в районе  $1282 \text{ см}^{-1}$ .

**3.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.** Методами спектроскопии комбинационного рассеяния были исследованы следующие алмазы: 1 – бесцветный, исходный алмаз; 2 – алмаз фантазийного желтого цвета, полученный в результате имплантации с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 5 минут; 3 – алмаз фантазийного черного цвета, полученный в результате имплантации ионов гелия с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> в течение 1 часа. Все исследования проводились при комнатной температуре.

В спектрах комбинационного рассеяния бесцветного алмаза была зафиксирована головная линия  $1332 \text{ см}^{-1}$ . При детализации спектра были



выявлены дополнительные линии при длинах волн 2458 и 2666  $\text{см}^{-1}$ . В спектре комбинационного рассеяния алмаза желтого фантазийного цвета была также выявлена головная линия 1332  $\text{см}^{-1}$ . Аналогично, при более детальной съемке были обнаружены линии на длинах волн 2458 и 2666  $\text{см}^{-1}$ . В спектре комбинационного рассеяния алмаза фантазийного черного цвета была также выявлена головная линия 1332  $\text{см}^{-1}$ , на фоне которой наблюдалась широкая линия малой интенсивности в диапазоне 1200 - 1600  $\text{см}^{-1}$ . При более детальной съемке данного алмаза были обнаружены следующие особенности. Вышеописанная широкая линия малой интенсивности имеет максимум в районе 1366  $\text{см}^{-1}$ , а линии 2458 и 2666  $\text{см}^{-1}$ , которые были описаны в бесцветном и желтом алмазе, исчезают (рис. 4). Появление широкой линии в спектрах комбинационного рассеяния в районе 1200 - 1600  $\text{см}^{-1}$  с максимумом 1366  $\text{см}^{-1}$  по литературным данным наблюдается в графите со значительным разупорядочением решетки. Это позволяет констатировать образование в алмазах в процессе ионной имплантации кластеров углерода с  $\text{sp}^2$ -гибридизацией.

Все углеродные материалы с  $\text{sp}^2$ -гибридизацией характеризуются максимумом поглощения в оптических спектрах в диапазоне длин волн 250 - 260 нм, а также плавным спадом поглощения в длинноволновой области. Из этого можно сделать вывод о сложном механизме окраски имплантированных алмазов: с одной стороны окраска обусловлена поглощением вакансионных центров GR1, GR2-8 и H2, а с другой стороны – наложением полос поглощения нанокластеров углерода с  $\text{sp}^2$ -гибридизацией на полосы данных оптически-активных центров.

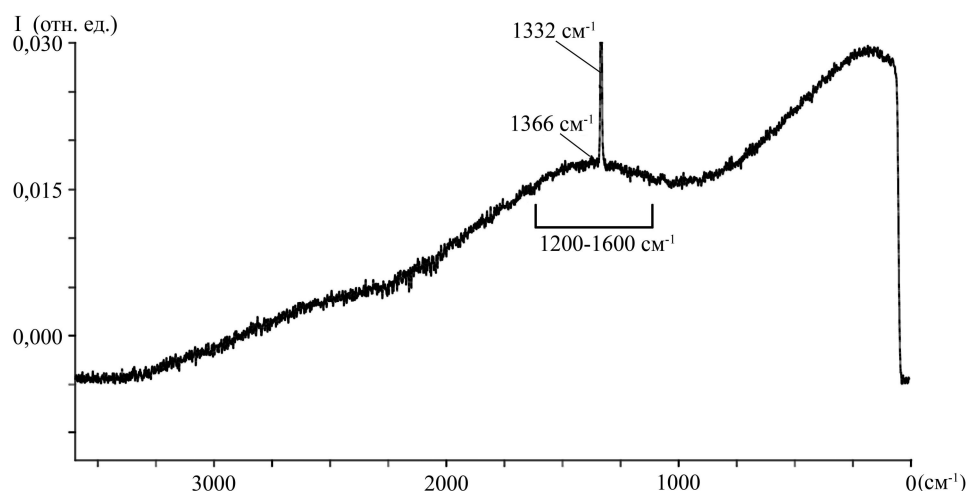


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния алмаза черного цвета, полученного в результате имплантации ионов гелия с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

**3.7. Атомно-силовая микроскопия поверхности имплантированных алмазов.** С целью выявления возможного изменения поверхности облученных алмазов, методом атомно-силовой микроскопии были изучены следующие образцы: 1 – бесцветный, исходный алмаз; 2 – алмаз, фантазийного желтого цвета с дозой  $1,0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>; 3 – желто-коричневый алмаз с дозой имплантации  $1,5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>; 4 – алмаз, фантазийного черного цвета с дозой  $7,4 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Площадь сканирования поверхности алмазов составляла от 5 до 50 мкм<sup>2</sup>.

Результаты экспериментов по атомно-силовой микроскопии показали, что структурные изменения, возникающие в процессе ионной имплантации алмазов, не сказываются на качестве поверхности имплантированных образцов и не приводят к ухудшению декоративных свойств бриллиантов.

**3.8. Геммологическое исследование имплантированных алмазов.** В процессе имплантации ионами гелия алмазы приобрели яркую фантазийную окраску. Геммологические тесты показали, что никаких изменений основных физических параметров имплантированных алмазов не произошло. При изучении под микроскопом и в иммерсионных жидкостях было выявлено, что

фантазийная окраска алмазов однотонна и равномерно распределена по всему объему имплантированных образцов.

Из всех вышеперечисленных в работе физических методов исследования, с помощью которых проводилось изучение имплантированных алмазов, только метод электронного парамагнитного резонанса показал наиболее надежные результаты по диагностике имплантационного воздействия на алмаз. А именно, во всех природных алмазах, основная головная линия азотных центров имеет g-фактор в районе 2,0022-2,0031, а в алмазах, которые претерпели ионно-лучевую обработку, g-фактор данной линии смещается в район 2,005. Кроме ЭПР, в оптических спектрах поглощения имплантированных алмазов была выявлена слабая по интенсивности полоса поглощения в районе 800 нм, связанная с центром N<sub>2</sub>, тогда как в оптических спектрах исходных алмазов данная полоса поглощения отсутствовала.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В работе были получены следующие научно-значимые и инновационные результаты:

1. Впервые проведены систематические эксперименты по имплантации ионов гелия в кристаллическую структуру природных алмазов при специфических режимах ионного облучения. Фактически, в процессе работы был проведен 21 цикл ионной имплантации. При минимальных дозах облучения алмазы приобретали яркий янтарно-желтый цвет, при максимальных дозах облучения становились черными. Промежуточное количество внедренных ионов гелия приводило к формированию промежуточных желто-коричневых, коричневых и темно-коричневых оттенков окраски.
2. Экспериментально выявлены режимы имплантации (энергия ионного пучка, плотность ионного тока, дозы облучения и др.), оптимальные для изменения и модификации колориметрических свойств алмазов.

3. Современными методами физики твердого тела выполнены экспериментальные исследования кристаллохимических особенностей имплантированных алмазов.
4. Изучены оптически-активные центры, отвечающие за окраску имплантированных алмазов, показана их стабильность во времени. При этом образцы были стандартизированы по колориметрическим параметрам международной комиссии по освещению (МКО).
5. Выявлено, что в процессе ионно-лучевого воздействия в природных алмазах происходит разрушение исходных природных центров окраски и появление в них новых азотно-вакансионных центров.
6. Обнаружено, что при максимальной дозе имплантации алмазов происходит образование в их кристаллической структуре нанокластеров углерода с  $sp^2$ -гибридизацией, которые свойственны графиту с значительным разупорядочением решетки.
7. Показано, что в процессе ионной имплантации происходит разрушение исходных азотных центров и определенное упорядочение кристаллической структуры алмазов.
8. Доказано, что поверхность образцов алмазов, подвергнутая радиационному воздействию (ионной имплантации), не претерпела существенной деформации.
9. Разработаны кристаллохимические и геммологические критерии, которые могут быть использованы для выявления облагораживания алмазов, подвергнутых ионной имплантации.

В целом, в работе сформулированы, обоснованы и доказаны основные научные положения, которые в совокупности представляют собой обобщение и решение на новом уровне проблемы модификации природных алмазов с помощью нового для геологических изысканий метода – высокодозной ионной имплантации.

## Основные работы по теме диссертации

### Статьи:

1. Лопатин, О. Н. Типоморфизм минералов и поисковые признаки на алмазы Сунгюдинской площади Якутии / О.Н. Лопатин, Г.А. Кринари, **А.Г. Николаев** // Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. – 2007. – Т. 149, кн. 1. – С. 131-139 (перечень ВАК).
2. Лопатин, О.Н. К вопросу о «черных бриллиантах» / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** и др. // Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. – 2010. – Т. 152, Кн. 1. – С. 244-252 (перечень ВАК).
3. Лопатин, О.Н. Имплантация ионов ванадия в кристаллическую структуру природного берилла / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. – 2010. – № 6. – С. 12-16 (перечень ВАК).
4. Лопатин, О.Н. Имплантация ионов марганца и кобальта в кристаллическую структуру природного адуляра / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, Ш.З. Ибрагимов, **А.Г. Николаев** и др. // Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. – 2011. – Т. 153, кн. 1. – С. 9-17 (перечень ВАК).
5. Лопатин, О.Н. Кристаллохимические аспекты ионной имплантации минералов и их синтетических аналогов / О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев**, Р.И. Хайбуллин // ЗРМО. – 2012. – № 1 – С. 61-70 (перечень ВАК).
6. Лопатин, О.Н. Ионно-лучевая модификация колориметрических свойств минералов и их синтетических аналогов / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** и др. // Актуальные проблемы современной геологии и минерагении Казахстана. – Алматы, 2012. – С. 249-258.
7. Лопатин, О.Н. Ионно-лучевая модификация колориметрических свойств алмаза / О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев**, Р.И. Хайбуллин и др. // Фотоника. – 2012. – № 2 – С. 34-39.
8. **Николаев, А.Г.** Геммологическая экспертиза ограненных ювелирных камней геологического музея КФУ / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин,

Д.Г. Гараев // Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. – 2012. – Т. 154, Кн. 3. – С. 205-215 (перечень ВАК).

9. Бахтин, А.И. Кристаллохимические особенности хромитов из офиолитовых комплексов Урала / А.И. Бахтин, О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев** и др. // ЗРМО. – 2013. – № 4. – С. 112-117 (перечень ВАК).

#### **Патент:**

1. Способ получения алмазов фантазийного желтого и черного цвета : пат. 2434977 Рос. Федерация: МПК<sup>7</sup> C30B44/04, C30B29/04, C01B31/06, A44C17/00 / Лопатин О.Н., **Николаев А.Г.**, Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. ; заявитель и патентообладатель Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Лопатин О.Н., Николаев А.Г., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. – № 2010115317/05 ; заявл. 16.04.2010, опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.

#### **Материалы конференций:**

1. **Николаев, А. Г.** Кристаллохимия берилла, имплантированного ионами ванадия / А.Г. Николаев // Материалы научной конференции «Молодые – наукам о земле». – М.: РГГРУ, 2010. – С. 129.

2. Лопатин, О.Н. Ионно-лучевая модификация колориметрических свойств алмаза / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** // Материалы Всероссийского семинара «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона». – Сыктывкар: Геопринт, 2010. – С. 93-94.

3. Лопатин, О.Н. Ионно-лучевая модификация свойств минералов: результаты и перспективы / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, А.И. Бахтин, **А.Г. Николаев** // Материалы XI Съезда РМО. – СПб.: РМО, 2010. – С. 82-84.

4. **Николаев, А.Г.** Новые возможности ионной имплантации для изменения колориметрических свойств алмазов / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин, В.И. Нуждин, Р.И. Хайбуллин // Тезисы III Всероссийской конференции

«Физико-химические основы ионной имплантации». – Нижний Новгород: НГУ, 2010. – С. 134-135.

5. **Николаев, А.Г.** Использование методов ионной имплантации для модификации квантово-оптических свойств алмаза / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин, В.И. Нуждин // Электронный сборник V Сибирской конференции по наукам о Земле. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2010. – С. 53-54.

6. Лопатин, О.Н. Метод ионной имплантации в решении задач модификации свойств минералов / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** // Материалы III Всероссийской конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Миасс: УрО РАН, 2011. – С. 213-215.

7. Лопатин, О.Н. Перспективы ионно-лучевой модификации минералов и их синтетических аналогов / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** и др. // Материалы Международного семинара «Минералогические перспективы». – Сыктывкар: Геопринт, 2011. – С. 332-333.

8. Лопатин, О.Н. Ионная имплантация алмаза / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, **А.Г. Николаев** и др. // Материалы V научной конференции «Геммология». – Томск: Томский ЦНТИ, 2011. – С. 53-57.

9. **Николаев, А.Г.** Имплантация ионов гелия в кристаллическую структуру природного алмаза / А.Г. Николаев, Д.Г. Гараев // Труды XVI Международного симпозиума «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – С. 141-143.

10. Лопатин, О. Н. Кристаллотехнология ионно-лучевого воздействия на минералы и их синтетические аналоги / О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев**, Р.И. Хайбуллин, и др. // Материалы семинара «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества». – Сыктывкар: Геопринт, 2012. – С. 272-273.

11. **Николаев, А.Г.** Исследование кристаллохимических особенностей алмазов, имплантированных ионами гелия / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин // Материалы IV Всероссийской конференции «Минералы:

строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург: ИГиГ, 2012. – С. 201-203.

12. Лопатин, О.Н. Кристаллохимические аспекты ионной имплантации минералов / О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев**, Р.И. Хайбуллин и др. // Материалы Годичного собрания РМО. – СПб.: РМО, 2012. – С. 434-436.

13. Хайбуллин, Р.И. Геммологические аспекты ионной имплантации в минералы и их синтетические аналоги / Р.И. Хайбуллин, В.И. Нуждин, О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев** // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции. «Физико-химические основы ионной имплантации». – Новосибирск: ИФП СО РАН, 2012. – С. 85.

14. **Николаев, А.Г.** Экспериментальное изучение алмазов, имплантированных ионами гелия / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин // Материалы III Всероссийской конференции «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». – Черногоровка: ИЭМ РАН, 2012. – С. 34-36.

15. **Николаев, А.Г.** Ионная имплантация как современный метод облагораживания бриллиантов / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин и др. // Материалы XI Международной научной конференции "Новые идеи в науках о Земле", Т. 1. – М.: РГГРУ, 2013. – С. 270-272.

#### **Учебно-методические пособия:**

1. Бахтин, А.И. Люминесценция минералов: Учебно-методическое пособие / А.И. Бахтин, О.Н. Лопатин, **А.Г. Николаев**. – Казань: Казанский федеральный университет, 2011. – 26 с.

2. **Николаев, А.Г.** Методы синтеза и облагораживания ювелирных камней: Учебно-методическое пособие / А.Г. Николаев, О.Н. Лопатин. – Казань: Казанский федеральный университет, 2012. – 40 с.